

aus: *Wissenschaft zwischen Qualitas und Quantitas*, hrsg. von Erwin Neuenschwander (Basel/Boston: Birkhäuser 2003), S. 147-172.

Laboratoriumspraxis, Quantitäten und die Produktion von Erkenntnis

Transformationen der Chemie zwischen Lavoisier und Liebig

Christoph Meinel

Die zunehmende Verwendung quantifizierender Verfahren und das gleichzeitige Zurücktreten bloss qualitativer Wesensbestimmungen ist ein Spezifikum neuzeitlicher Wissenschaft. Seit dem 17. Jahrhundert drängen die empirischen Wissenschaften zur Präzision quantitativer Begriffe. Der Umschlag von einer qualitativen in eine quantitative Methodologie der Forschung gilt meist als Wendepunkt in der Entwicklung eines Faches zur Wissenschaftsform der Moderne.

Die Chemie hat diesen Schritt merkwürdig spät vollzogen, misst man sie am Stand von Astronomie und Physik. Herbert Butterfield hat deshalb auch von einer «postponed scientific revolution in chemistry» sprechen können.¹ Erst die Chemische Revolution des ausgehenden 18. Jahrhunderts entwickelte ein Forschungsprogramm, das in die moderne chemische Wissenschaft führte. Es war dies ein Prozess von enormer Dynamik. Zwischen 1770 und 1840 trat die Chemie sichtbar ins Bewusstsein der Öffentlichkeit. Jahrhundertlang der alchemistischen Obskurität oder der plattesten Empirie verdächtigt, stieg sie nun binnen weniger Jahrzehnte geradezu zu einer Modewissenschaft auf.² Damit hielt ein Fach neuen Typs Einzug in die traditionellen Institutionen der Gelehrsamkeit. Von Anfang an auf Praxis hin orientiert, schuf sich die Chemie einen Ort, wie ihn kein anderes Fach bis dahin besass: das Forschungslaboratorium. Der Botaniker, der Zoologe, der Mineraloge kannten dergleichen nicht. Was sie hatten, waren Schausammlungen nach Art der alten Naturgeschichte. Dort wurde aufbewahrt und vorgezeigt, dort wurden Belegstücke der äusseren Welt unter die Topo-

logie des Systems subsumiert. Auch physikalische Kabinette, wie die Universitäten sie anlegten, dienten meist weniger der Forschung als der Demonstration des Bekannten. Die Chemie hingegen besass Werkstätten, in denen Neues geschaffen wurde: Stoffe und Mischungen, wie die Natur sie nicht anzubieten hatte, samt dem dazu benötigten Handlungswissen. Damals wie heute muss die Chemie die Mehrzahl ihrer Gegenstände erst herstellen, bevor sie sie zum Objekt praktischer und theoretischer Untersuchungen macht, und kann sie nicht dem vorfindlichen Repertoire natürlicher Gegenstände entnehmen. Dies hat Folgen für unsere Fragestellung.

Die Chemische Revolution des 18. Jahrhunderts und die Wandlung der Chemie zu ihrer modernen Gestalt wird nun gern mit der konsequenten Verwendung messender und zählender Verfahren in Verbindung gebracht, die von entsprechender Instrumentation unterstützt aus einer bloss empirischen und qualitativen «Kunst» eine exakte «Wissenschaft» haben entstehen lassen. Das Kantsche Verdikt, die Chemie sei der Mathematisierung und Deduktion prinzipiell unzugänglich,³ entsprach einer verbreiteten Auffassung der Zeit um 1800, die in Leistungen vom Schlage der Laplaceschen Himmelsmechanik ihr Methoden- und Exaktheitsideal verkörpert sah. So wollten denn auch kleinere Geister wie Maximus Imhof, Professor für Experimentalphysik und Chemie an der Kurfürstlichen Akademie der Wissenschaften zu München, nicht zurückstehen und die empirische Chemie wegen ihrer fehlenden Logizität und Mathematisierbarkeit nur als «uneigentliche Wissenschaft» gelten lassen.⁴

Die Chemiker haben diese Herausforderung an ihr wissenschaftliches Selbstverständnis und soziales Prestige rasch angenommen. Kants Forderung die Reverenz zu erweisen, gehörte bald zum festen Bestand der Rhetorik von Vorworten chemischer Lehrbücher. Friedrich Albert Gren, der seine Hochschulkarriere in Halle als Assistent am Lehrstuhl für Mathematik und Physik begonnen hatte, hat sich darin besonders hervorgetan.⁵ Die Zeitgenossen sahen den Wandel von qualitativer zu quantitativer Forschung und Begrifflichkeit als Voraussetzung für den Wandel der Chemie zu einer modernen Wissenschaft, und die historiographische Tradition ist ihnen in dieser Einschätzung weitgehend gefolgt. So geht Ferenc Szabadváry in seiner *Geschichte der Analytischen Chemie* sogar so weit zu behaupten, in der Fachhistoriographie werde die Epoche, die mit Lavoisier begann, das «Zeitalter der quantitativen Chemie» genannt, und diese Benennung sei seither allgemein üblich geworden.⁶

Umso erstaunlicher mutet es an, dass dieser Prozess zunehmender Quantifizierung in der historischen Forschung kaum je im einzelnen untersucht oder auch nur als besonders untersuchungsbedürftig angesehen worden ist. Es ist fast, als verstünde er sich von selbst und sei der Moderne gewissermassen geschuldet. Henry Guerlac, einer der grossen Männer der positivistisch geprägten Chemiegeschichtsschreibung, sah gar im gegenwärtigen Aufbau des Chemiestudiums, also in der zeitlichen Abfolge von qualitativer und quantitativer Analyse, eine Rekapitulation der Phylogenese des Faches.⁷ Der Übergang von der *Qualitas* zur *Quantitas* erhält damit geradezu den Status eines biologischen Entwicklungsgesetzes der Wissenschaft. Und doch wird man das Stichwort «Quantifizierung» in den meisten allgemeinen Darstellungen der Chemiegeschichte vergebens suchen; und sieht man gar auf die konkrete Praxis chemischer Forschung noch in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts, so hat man durchaus nicht den Eindruck, als habe das Interesse an den Quantitäten das Interesse an den Qualitäten der Stoffe abgelöst. Ist das «Zeitalter der quantitativen Chemie» am Ende ein Mythos der um Mythen selten verlegenen Wissenschaftsgeschichte? Oder ist der Vorgang, um den es sich hier handelt, bloss falsch charakterisiert, wenn man ihn als Übergang von der *Qualitas* zur *Quantitas* beschreibt, und bedürfte er einer ganz anderen und differenzierteren Betrachtungsweise?

Es ist meine These, dass sich der Wandlungsprozess der Chemie nicht global als ein in eine eindeutige Richtung verlaufender Quantifizierungsprozess beschreiben lässt. Vielmehr haben offensichtlich ganz unterschiedliche Quantifizierungsprogramme miteinander konkurriert, von denen sich nur die wenigsten in erfolgreiche Laboratoriumspraxis umsetzen liessen, während dies anderen nicht oder erst sehr viel später und in einem ganz anderen Kontext gelungen ist. Forschungsprogramme sind nämlich nur dann erfolgreich, wenn sie Daten oder Ergebnisse liefern, die die Wissenschaftlergemeinschaft auch als gültig anerkennt. Es ist Teil meiner These, dass die Anerkennung von Daten als gültige Daten damit zu tun hat, ob es gelingt, eine bestimmte experimentelle Vorgehensweise der Datenproduktion in die Laboratoriumspraxis und in die Organisation der wissenschaftlichen Arbeit umzusetzen. Was nun die einzelnen, seit dem 18. Jahrhundert miteinander konkurrierenden Quantifizierungsprogramme auszeichnet und ihre Bedeutung für die Chemiegeschichte ausmacht, liegt nicht so sehr in der Zunahme quantifizierender Verfahren und auch nicht im Fortschritt von Methodik und Instrumentation. Viel entscheidender ist die

Tatsache, dass es gelang, eine Laboratoriumspraxis zu etablieren, die Fakten ganz neuer Art, nämlich quantitative Fakten hervorbrachte, und dass damit Zahlen als quantitative Fakten in der Chemie Status und Geltung erlangten, in einem Ausmass wie sie dies bis dahin nicht besessen hatten. Drei grosse Problemfelder bestimmten diese konkurrierenden Ansätze einer Quantifizierung: Da gab es (i) die im Grunde das gesamte 18. Jahrhundert dominierenden Versuche, die Newtonsche Physik als Wissenschaft quantifizierbarer Kräfte auf die Chemie auszuweiten; (ii) die von Lavoisier eingeleitete Anwendung physikalischer Messverfahren in Verbindung mit seiner Methode der Bilanzierung von Gewichtsänderungen innerhalb geschlossener Systeme; und (iii) schliesslich die Entwicklung der chemischen Elementaranalytik im Bereich der organischen Chemie.

Versuchen wir zunächst, dem globalen Bild der Chemie des ausgehenden 18. Jahrhunderts Feinstruktur zu geben. Denn im Grunde gibt es *die* Chemie zu jener Zeit überhaupt nicht. Was uns begegnet, sind Traditionen ganz unterschiedlicher Art, deren jede ihre spezifischen Problemstellungen, spezifischen Methodologien und spezifische Praxis besaßen. Drei Richtungen sind hier zu nennen: (i) die Chemie als Hilfswissenschaft der Medizin, der Arzneimittelbereitung verpflichtet und an die Ausbildung der Medizinstudenten angebunden, (ii) die mineralogisch-metallurgische Tradition, auf gewerbliche Anwendung zielend, im Bergbau und im Hüttenwesen praktisch bewährt, und (iii) dann eine Chemie, die sich als Teil der allgemeinen Naturwissenschaft verstand, auf Ursachenforschung und Gesetzmässigkeiten aus war und zunehmend vom Einfluss der Experimentalphysik geprägt wurde. Nicht in allen diesen Traditionen waren Quantifizierungsprogramme in gleichem Masse wichtig und erfolgreich.

Pharmazeutische Chemie

Im medizinisch-pharmazeutischen Bereich ist der Gebrauch der Waage und exakter Masse durch eine weit zurückreichende textliche, bildliche und gegenständliche Überlieferung belegt. Arzneimittel wurden in vorgeschriebenen Mischungsverhältnissen aus Einzeldrogen bereitet. Deren Reinheitsprüfung und Standardisierung erfolgte in der Regel durch Prüfung nach Augenschein, Geruch, Geschmack und äusseren Eigenschaften. Wichtiger war die Standardisierung mit Hilfe der peinlich genau einzuhaltenden Herstellungsanweisung. Die

Rezeptur war empirisch erprobt und gehorchte pharmakologischen oder galenischen Erfordernissen. Mass und Gewicht mussten innerhalb mehr oder minder scharfen Grenzen eingehalten werden. Auch Handgriffe und Operationen spielten eine wichtige Rolle. Doch von dem hohen Stand der chemischen Analytik findet sich in den Pharmakopöen noch des 18. Jahrhunderts kaum etwas wieder.⁸ Sie lieferten Vorschriften zur Herstellung von Präparaten, und befolgte man diese, war die korrekte Zusammensetzung garantiert. Der Zahlenwert, welcher Gewichtsmengen und Mischungsverhältnis, Temperatur und Zeitmass angab, blieb äusseres Bestimmungsmerkmal. Über den Stoff selbst und seine chemische Beschaffenheit besagte er nichts. Eine (wie auch immer geartete) Theorie des Arzneimittels war ohne Einfluss auf das Zahlenverhältnis der Mischung. Eher kommt hier ein anderer Aspekt zum Tragen: der kaufmännische. Arzneimittel werden, wie andere Waren auch, nach Mass und Gewicht taxiert. Mass und Gewicht sind die Grundlage der Kalkulation. Seit der frühen Neuzeit trat die Taxe mit verbindlichen Abgabepreisen als wichtigstes Buch des Apothekers zur Pharmakopöe hinzu. Der Umstand, dass hier quantitative Grössen in einen stabilen Kontext herstellenden und ökonomischen Handelns eingebettet sind, erklärt, weshalb dieses System über Jahrhunderte Bestand hatte und sich auch dem konkurrierenden Quantifizierungsprogramm der chemischen Analytik lange verschliessen konnte. Auf diese Weise trat im pharmazeutisch-chemischen Bereich trotz der verbesserten Mess- und Wägetechnik ein grundsätzlicher Wandel in der Einstellung zur Quantität nicht ein. Quantifizierung diente hier in erster Linie der Rezeptur oder der Bewertung. Man könnte dies als synthetische oder kaufmännische Quantifizierung bezeichnen. Für diese war kein besonderer Grad an Präzision erforderlich. Mass und Zahl traten in Form von Handlungsanweisungen oder ökonomischen Daten auf, ohne Aussagen über die Natur stofflicher Vorgänge zu treffen oder gar in die Theorie der Substanz einzugehen.

Mineralogische Chemie

Dies gilt in ähnlicher Weise für die mineralogisch-metallurgische Richtung.⁹ Das naturgeschichtliche Interesse an der Bestimmung und Klassifizierung der in der Natur vorkommenden Stoffe hatte eine enorme Vielfalt von Erzen und Mineralien verfügbar gemacht. Die

wirtschaftliche Bedeutung der Bodenschätze war dabei ein entscheidendes Motiv. Die Ökonomie des 18. Jahrhunderts, zumal in der Version des deutschen Kameralismus, wies den Bodenschätzen eine Schlüsselrolle für die Wirtschaft eines Landes zu. Wo geeignete Rohstoffe fehlten, war es Aufgabe der Wissenschaft und zumal der Chemie, Ersatzstoffe zu finden oder die vorhandenen Ressourcen besser zu nutzen. So besass Schweden bereits seit dem 17. Jahrhundert chemische Laboratorien bei den staatlichen Berg- und Hüttenwerken. Sie dienten zunächst der Arzneimittelversorgung, kamen dann aber zunehmend in die Hand von Mineralogen und Chemikern und entwickelten sich in der Folge zu führenden Forschungsstätten für chemische Analytik. Ihre Aufgabe war es, den Metallgehalt von Erzen im Hinblick auf deren Abbauwürdigkeit zu prüfen. Auch hier stand also der ökonomische Aspekt im Vordergrund und nicht etwa die Frage nach den Gesetzen der Körperwelt und der inneren Beschaffenheit der Materie. Dennoch erforderte die analytische Quantifizierung – wie wir sie im Unterschied zur kompositorischen und kaufmännischen nennen könnten – ein höheres Mass an Präzision und methodologisch-instrumentellem Aufwand. Doch reichte es in der Regel vollkommen aus, prozentuale Zusammensetzungen anzugeben, wie dies etwa Torbern Bergman in seinen *Chemiske foreläsingar* von 1775 getan hat. Gleichzeitig ging man daran, die Mineralien, die bisher ausschliesslich nach äusseren Merkmalen wie etwa der Kristallform charakterisiert worden waren, nun auch nach inneren Merkmalen, insbesondere nach ihrer chemischen Zusammensetzung, zu unterscheiden. Als einer der ersten entwarf der schwedische Mineraloge Axel Frederik Cronstedt ein Mineralsystem auf chemischer Grundlage.¹⁰ Doch auch in diesem Fall geschah dies von ökonomischem Interesse geleitet und keineswegs mit Blick auf eine Theorie der Zusammensetzung oder aufgrund bestimmter Vorstellungen über das Wechselverhältnis von quantitativen und qualitativen Merkmalen. Die quantifizierende Methode der mineralogischen Chemie beschränkte sich auf ein Akzidens. Sie lieferte verbesserte, z.T. bereits sehr genaue Resultate, benutzte die Quantitäten aber in erster Linie als ein zusätzliches Ordnungsmittel innerhalb eines Klassifikationsrasters, das nach wie vor grundsätzlich von Qualitäten bestimmt war.

So blieb die Chemie in den wichtigsten Bereichen ihrer beruflichen und akademischen Wirklichkeit bis zum Ende des 18. Jahrhunderts einer qualitativ ausgerichteten Wissenschaftspraxis verhaftet, die weitgehend, wenn nicht gar vollständig, auf quantitative Konzepte, d.h. die

Annahme eines wesens- oder gar gesetzmässigen Zusammenhanges zwischen Quantität und Qualität, verzichten konnte, ohne deswegen minder erfolgreich zu sein. Zwar bediente sie sich quantifizierender Vorgehensweisen im Interesse der Anwendung, zwar entwickelte sie Mess- und Bestimmungsverfahren von immer höherer Präzision und Reproduzierbarkeit; doch blieb die *Quantitas* eine Hilfsgrösse und ging nicht in die Theorie der Substanz ein.

Physische Chemie

Zur pharmazeutischen und mineralogischen Tradition trat nun seit der Mitte des 18. Jahrhunderts eine neue Richtung der Chemie, die sich als *Chemia physica*, als Teil der allgemeinen Naturwissenschaft verstand. Und «Wissenschaft» hiess im Verständnis der Zeit nur die auf Ursachenforschung, nicht auf herstellende Tätigkeit gerichtete Wissenschaft. Die Tradition der alten *Physica* aber war eindeutig nicht-mathematisch. Ihr Gegenstand war der Naturkörper, der Stoff in seinen qualitativen Veränderungen. Die alte Frage nach Substanz und Qualität stand im Vordergrund. Dabei wirkte der scholastische Grundsatz nach, Substanz lasse sich nicht unter Begriffe der Quantität fassen («substantia non tollitur magis vel minus»). Zwar heisst es noch 1739 in Zedlers *Universal-Lexikon* unter dem Lemma «Natur=Lehre, Natur=Kunde, Natur=Wissenschaft, Physick», «aus der Relation der Quantitäten und Qualitäten der natürlichen Dinge kan man die Verknüpfung der Mathematick mit der Physick sehen»; doch stellte der Autor im gleichen Atemzuge fest, die Mathematik frage nach Grössen, die Physik aber nach Ursachen des Körpers, so dass zwar «die Physici auch die mathematischen Principien, aber nur in gewissen Fällen, nicht als wenn sich ihre Lehre darauf gründen müsste» zu benutzen hätten.¹¹ Nach dieser Auffassung von Naturwissenschaft berührten Zahlen nur einen äusseren Aspekt der Dinge; zur wirklichen Kenntnis der Stoffe und der Ursachen ihrer Beschaffenheit, der eigentlichen Aufgabe von Naturwissenschaft also, trügen sie nichts bei. Soweit sie sich aus den Traditionen der aristotelischen Naturphilosophie herleitete, die an den europäischen Universitäten bis ins 18. Jahrhundert hinein durchaus lebendig waren, stand die Physische Chemie für die nicht-, ja antimathematische Tradition der Naturwissenschaft. Und doch ist es genau dieser Traditionsstrang, in dem sich quantitative Konzepte und quantifizierende Verfahren durchsetzten und damit eine grundsätzliche Wandlung im

Wissenschaftsverständnis des Faches einleiten sollten. Diesen Vorgang wollen wir im folgenden genauer betrachten.

Newtons Traum

Das umfangreichste und grossartigste Forschungsprogramm einer vollständig quantifizierbaren und mathematisierbaren Chemie, das das 18. Jahrhundert hervorgebracht hat, steht in der Tradition des Newtonianismus. Durchdrungen von der Idee einer gesetzmässigen Einheit der Natur und der Analogie als Leitidee physikalischer Forschung, hatte Newton bereits in den *Principia* von 1687 vermutet, sämtliche Erscheinungen der Natur könnten sich auf Anziehungs- und Abstossungskräfte zwischen Körpern zurückführen lassen. Weitergedacht in *De natura acidorum* von 1710 ging diese Idee schliesslich in die *Queries* der *Opticks* ein, wo es heisst, «there are [...] agents in nature able to make the particles of bodies stick together by very strong attractions. And it is the business of experimental philosophy to find them out.»¹² Was Newton hier vorschwebte, war eine Mikrodynamik, eine quantifizierbare Physik von Massen, Kräften und Bewegungen im submikroskopischen Bereich. Den Gegenpart zur Himmelsmechanik der *Principia* bildend, wäre damit die gesamte Natur auf mathematische Prinzipien zurückgeführt. Als «Newtonscher Traum» ist dieser wahrlich grandiose Entwurf in die Geschichte eingegangen. Auf die Chemie des ganzen 18. Jahrhunderts hat seine Programmatik einen kaum zu überschätzenden Einfluss gehabt. Am eindrücklichsten spricht sie aus einer Rede *De Mathesi et Chemia earumque mutuo auxilio*, die Johannes David Hahn 1768 anlässlich der Einweihung des neuen Theatrum Physicum in Utrecht gehalten hat.¹³ Darin beschwor dieser explizit die Vorstellung eines neuen Newton, der auf empirischer Grundlage die *Principia mathematica* der Chemie begründen könnte. Um sämtliche stofflichen Veränderungen auf zwei komplementäre, kurzreichweitige Grundkräfte, auf Anziehung und Abstossung zwischen Materieteilchen zu reduzieren, wären nach Hahn die *magnitudines attractionum* zu bestimmen und aufgrund der *quantitas materiae* ein *calculus qualitatum*, ein infinitesimales Berechnungsverfahren für stoffliche Eigenschaften, zu entwickeln. Das damit abgesteckte Forschungsprogramm hat das 18. Jahrhundert überdauert und ist selbst von der Chemischen Revolution nicht erschüttert worden. Vielmehr war auch Lavoisier unter explizitem Bezug auf das Laplacesche Ideal einer vollständig mathematisierbaren Naturwissenschaft von der «application

du calcul à la chimie» überzeugt, die es letztlich erlauben werde, «d'exprimer par des nombres la force des affinités des différents corps»:

*Peut-être, un jour, la précision des données sera-t-elle amenée au point que le géomètre pourra calculer, dans son cabinet, les phénomènes d'une combinaison chimique quelconque, pour ainsi dire de la même manière qu'il calcule le mouvement des corps célestes.*¹⁴

Und noch eine Generation später hoffte Humphry Davy, «dass der Zeitpunkt nicht mehr fern sey, in welchem die ganze Wissenschaft der Erläuterung durch mathematische Grundsätze fähig sein werde».¹⁵ Doch wie die erforderten Daten ermitteln, wie ein solches Programm in die Forschungspraxis des Laboratoriums umsetzen?

Der Newtonsche Ansatz führte nämlich auf ein doppeltes Dilemma: Während die chemische Affinität substanzspezifisch ist, bestimmte Stoffe bevorzugt, andere meidet und obendrein einen Sättigungspunkt aufweist, wirkt die Gravitation unterschiedslos auf alle Substanzen gleichmässig ein. Zudem irritierte, dass zwischen Gravitationskräften einerseits, die über grosse Entfernungen wirken, und der chemischen Affinität bzw. Bindung der Teilchen andererseits, die überhaupt erst bei minimalen Abständen auftritt, kein Übergang existierte. Im submikroskopischen Bereich schien also ein anderes Anziehungsgesetz zu gelten als im makroskopischen. Dies aber hiesse, das für die Newtonsche Physik fundamentale Analogieprinzip zu verletzen und das Ideal einer einheitlichen und in ihren Grundgesetzen mathematisch beschreibbaren Natur preiszugeben.

Um das Problem der scheinbar ungleichförmigen Attraktion bei grossen und kleinen Abständen in den Griff zu bekommen, suchte Roger Joseph Boscovich 1758 einen mathematischen Ausweg, indem er ausdehnungslose Materiepunkte als Kraftzentren einführte und der Kraftfunktion abstandsabhängig attraktive und repulsive Werte gab, bis diese für grosse Distanzen schliesslich in die allgemeine Gravitation gemäss $1/r^2$ überging.¹⁶ Substanzspezifische Eigenschaften liessen sich damit als charakteristische Abstände der Materiepunkte definieren. Es fehlte aber sowohl an Kriterien, um aus der Unzahl mathematisch möglicher Kraftfunktionen bestimmte herauszugreifen, als auch an Möglichkeiten, diese empirisch zu verifizieren. Trotz der hohen Aufmerksamkeit, die Boscovichs originelle und elegante Theorie in der modernen Forschung erfahren hat, dürfte sie von den empirischen

Naturforschern des 18. Jahrhunderts eher als kuriose mathematische Spielerei empfunden worden sein. Chemische Forschungsprogramme, die sich auf Boscovich hätten berufen können, sind nicht bekannt.

Als Empiriker setzten die Chemiker bei einem anderen und leichter zu handhabenden Phänomenbereich an: dem der physikalischen Adhäsion und chemischen Affinität. In beiden erblickten die Zeitgenossen verwandte Erscheinungen, und mit der Messung von Adhäsionskräften war man seit langem vertraut. Schon im Kreis der Newtonianer um Francis Hauksbee war nämlich eine Methode erprobt worden, kurzreichweitige Kräfte über Adhäsionskräfte zu messen.¹⁷ Zu diesem Zweck wurde ein geeignet geformter Schwimmer an einem Waagschenkel so aufgehängt, dass er die Oberfläche einer Flüssigkeit berührte. Am freien Schenkel der Waage liess sich das Gewicht des Schwimmers genau kompensieren. Durch Erhöhung des Auflagegewichts konnte man nun diejenige Kraft ermitteln, die erforderlich war, um den Schwimmer gerade von der Flüssigkeitsoberfläche zu lösen. Diese Kraft wurde der Adhäsionskraft gleichgesetzt, die zwischen dem Material des Schwimmers und dem der Flüssigkeit wirksam war. Ein solcher Schluss war freilich nur dann legitim, wenn Adhäsion nicht, wie dies damals üblich war, als Ergebnis des Atmosphärendrucks, sondern als Resultat kurzreichweitiger Kräfte aufgefasst wurde.¹⁸ Es bedurfte daher erst der Autorität eines Georges Buffon, um der Newtonschen Auffassung zum Durchbruch zu verhelfen, wonach sich sämtliche Naturkräfte, und so auch Kohäsion und Adhäsion, als gravitationsanalogue Kräfte beschreiben lassen sollten.¹⁹ Unter dieser Voraussetzung hat Guyton de Morveau, einer der bedeutendsten Chemiker Frankreichs, 1777 die Hauksbeesche Anordnung benutzt, um chemische Affinitäten zu bestimmen.²⁰ Er mass die Ablösekraft einer Scheibe von der Oberfläche verschiedener Flüssigkeiten und fand substanzspezifische Differenzen, ganz ähnlich wie bei chemischen Wechselwirkungen. Mit Scheiben aus Glas, Talg und verschiedenen Metallen, die in Wasser oder Quecksilber tauchten, glaubte Guyton, eine der chemischen Affinität proportionale Adhäsions- bzw. Trennkraft messen zu können. Freilich blieb das Verfahren auf die Phasengrenze fest/flüssig beschränkt, und die Ergebnisse waren keineswegs überzeugend. Guytons Streben, im makroskopischen und submikroskopischen Bereich einheitliche Naturkräfte nachzuweisen, liess ihn gelegentlich grosszügig über die Tatsachen chemischer Erfahrung hinwegsehen. Sein quantifizierendes Forschungsprogramm lieferte daher keine eindeutigen Daten und liess sich nicht in die Praxis des Laboratoriums umsetzen.

Affinitäten

Die Mehrzahl der Chemiker versuchte stattdessen, aus dem Verlauf chemischer Reaktionen ein Mass für die jeweilige Affinität der Reaktanden zu gewinnen. Mit Affinität oder Chemischer Verwandtschaft bezeichnete man ja das Bestreben von Stoffen, miteinander zu reagieren. Es war bekannt, dass bestimmte Säuren von anderen Säuren aus ihren Salzen freigesetzt werden und bestimmte Salze andere Salze aus ihren Lösungen ausfällen. So liessen sich Reihen von analogen Stoffen aufstellen, die durch andere Stoffe aus ihren Verbindungen verdrängt werden. Die Ergebnisse konnte man tabellarisch erfassen. Typbildend wurden die Affinitätstafeln, die Etienne François Geoffroy 1718 vorgelegt und *Tables des rapports* genannt hatte, um den newtonianisch vorbelasteten Begriff der *attraction* oder der Kraft zu vermeiden. Geoffroys Tafeln wurden rasch rezipiert und erweitert. Den Höhepunkt erreichten diese Bemühungen in Torbern Bergmans *Disquisitio de attractionibus electivis*²¹ aus dem Jahre 1775. Mit immensem experimentellem Aufwand sind hier Säuren, Salze und Alkalien in 59 Kolumnen zu je 50 Positionen nach ihrem Reaktionsverhalten zusammengestellt. Zur Ausfüllung sämtlicher Plätze, so gestand Bergman freimütig ein, wären weitere 30 000 Versuche notwendig gewesen. Grundprinzip aller Affinitätstafeln war die topologische Anordnung der Substanzen in vertikalen Reihen aufgrund ihrer qualitativ-chemischen Analogie. Die Position innerhalb einer Reihe gab dann das relative Mass für die Reaktivität eines Stoffes an. Ohne hier auf die Einzelheiten der Affinitätslehre²² eingehen zu können, sei daran erinnert, dass sie – unbeschadet der ihr jeweils zugrundeliegenden Erklärungsmodelle – bis zum Ende des 18. Jahrhunderts das zentrale Paradigma der Chemie blieb, und es ist daher kein Zufall, dass das Affinitätskonzept noch 1809 Titel und Stoff hergab zu einem der grossen Romane der Weltliteratur: zu Goethes *Wahlverwandtschaften*.²³

Das empirische Verfahren bei der Aufstellung der Tafeln bestand, wie gesagt, in der Ermittlung relativer Reaktivitäten. Doch waren die Chemiker im Grunde überzeugt, darüber hinaus zu absoluten Affinitätswerten für jede einzelne Substanz gelangen zu können, so dass zumindest im Prinzip *ab-initio*-Berechnungen möglich sein sollten. Schon im *Traité élémentaire de chimie* von 1789 hatte Lavoisier – trotz des weitgehenden «état d'imperfection où est encore la chimie» – die Affinitätslehre, wenngleich unter dem Vorbehalt eines vorsichtigen «vielleicht», «la partie de la chimie la plus susceptible, peut-être, de devenir un jour une science exacte» genannt und die Überzeugung

geäussert, «la science des affinités est d'ailleurs à la chimie ordinaire ce que la géométrie transcendante à la géométrie ordinaire.»²⁴ Wenig später stellte Sigismund Friedrich Hermbstädt anlässlich seiner Amtseinführung als Professor der Chemie und Pharmazie am Berliner Collegium Medico-Chirurgicum fest:

*Ohne sie [die Lehre von der Wahlverwandtschaft] würde die Chemie bloß eine mechanische Kunst seyn, sie würde nicht den Namen einer so erhabenen Wissenschaft verdienen, den man ihr zugestanden hat. [...] Durch sie wird sie [...] immer mehr fähig gemacht werden, dasjenige Erstaunen in dem menschlichen Geiste zu erregen, dessen sich seiner bemächtigt, wenn er siehet, wie man zwischen der Möglichkeit und Unmöglichkeit der Naturwirkungen bestimmte Grenzen setzen, wie man Erfolge durch Berechnung finden kann, die mit den Thatsachen so genau übereinstimmen.*²⁵

Doch die Rhetorik der Zahl und der Quantität sollte nicht darüber hinwegtäuschen, dass sich der Fortentwicklung der Affinitätslehre unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellten. Den Zeitgenossen war dies natürlich nicht verborgen geblieben. Denn bereits bei den einfachen Relationstabellen hatten sich vielfältige Abhängigkeiten vom Reaktionsweg, vom Lösungsmittel und von der Temperatur gezeigt, wo man doch Substanzspezifität erwartet hatte. Auch andere Anomalien traten auf. Eindeutige, für bestimmte Substanzen charakteristische Affinitätsdaten liessen sich unter diesen Voraussetzungen nicht gewinnen, und je komplexer die Tabellen wurden und je mehr Nebeneffekten sie Rechnung trugen, um so weniger waren sie für die Praxis zu brauchen, und um so problematischer wurde die ursprüngliche, newtonianische Prämisse des gesamten Forschungsprogramms.

Dieses hätte sich denn auch zunächst nicht an relationalen, sondern an absoluten Zahlenwerten für die chemische Affinität bewähren müssen. Seit Geoffroy aber war die Affinitätsforschung auf relationale Daten aus. Andere Werte liessen sich mit der gewöhnlichen Methode der Verdrängung eines Stoffes durch einen anderen aus seiner Verbindung ja auch gar nicht gewinnen. Die Hoffnung auf eine wirkliche Mathematisierung der Chemie, das hiess aber auch auf die Möglichkeit der apriorischen Berechnung ihrer Phänomene, schien damit in weite Ferne gerückt. Immanuel Kant fasste die berechnete Skepsis seiner Zeitgenossen zusammen, als er in den *Metaphysischen Anfangsgründen*

der Naturwissenschaft von 1786 unter Bezug auf die Affinitätslehre feststellte:

*So lange also noch für die chymischen Wirkungen der Materien auf einander kein Begriff ausgefunden wird, der sich konstruieren läßt, d.i. kein Gesetz der Annäherung oder Entfernung der Teile angeben läßt, nach welchem etwa in Proportion ihrer Dichtigkeiten u.d.g. ihre Bewegungen samt ihren Folgen sich im Raume a priori anschaulich machen und darstellen lassen (eine Forderung, die schwerlich jemals erfüllt werden wird), so kann Chymie nichts mehr als systematische Kunst, oder Experimentallehre, niemals aber eigentliche Wissenschaft werden, weil die Prinzipien derselben bloß empirisch sind und keine Darstellung a priori in der Anschauung erlauben, folglich die Grundsätze chymischer Erscheinungen ihrer Möglichkeit nach nicht im mindesten begreiflich machen, weil sie der Anwendung der Mathematik unfähig sind.*²⁶

Setzt man die prinzipielle Unfähigkeit voraus, mit Hilfe der traditionellen Affinitätsmessung zu absoluten Zahlenwerten zu gelangen, so schien der Vorschlag des Freiburger Metallurgen Carl Friedrich Wenzel, Reaktionsgeschwindigkeiten als Mass für die Affinität zu nehmen,²⁷ methodisch einen neuen Zugang zu eröffnen. Wenzels Ansatz war zudem in höchstem Masse unkonventionell, galt doch die chemische Verbindungsbildung seit der Antike als ein Prozess, der momentan erfolgt und keine zeitliche Dauer besitzt. Wenzel liess sich jedoch von dem mechanischen Analogon leiten, eine Last werde umso rascher bewegt, je stärker die bewegende Kraft ist.²⁸ Experimentell versuchte er, die Zeit zu messen, in der sich Metalle in Säuren auflösen. Doch die Ergebnisse, die er erhielt, wollten sich der bekannten Affinitätsreihe nicht recht einfügen.

Bezog man stattdessen, der Newtonschen Tradition folgend, die Gewichtsverhältnisse der Reaktanden in die Überlegungen ein, ergab sich ein anderes Bild. Gewicht oder Masse galt ja gewissermassen als die Quantität schlechthin. So schlug Richard Kirwan vor, die zur Sättigung erforderlichen Stoffmengen als Affinitätsmass zu verwenden, und veröffentlichte 1783 Untersuchungen zu den Äquivalentgewichten bei Neutralisationsreaktionen. Den gleichen Weg schlug auch Jeremias Benjamin Richter ein.²⁹ Als gelehrigem Schüler Kants ging es Richter nicht zuletzt darum, die Chemie vom Verdacht des bloss Handwerkli-

chen zu befreien und ihr Prestige als akademisches Fach zu heben. In jeder Naturwissenschaft, so hatte Kant bekanntlich behauptet, könne nur so viel eigentliche Wissenschaft angetroffen werden, als Mathematik in ihr anzutreffen sei.³⁰ Was Richter daher wollte, war, die Chemie zu einem Zweig der angewandten Mathematik zu machen. Diesen nannte er «Stöchiometrie oder Messkunst chymischer Elemente».³¹ Er verstand darunter das Verfahren zur Bestimmung der Gewichtsverhältnisse, nach denen Stoffe miteinander reagieren. Grundlegend war Richters Entdeckung, dass neutrale Salze sich wieder zu neutralen Verbindungen umsetzen. So liess sich für jede Säure und jede Base ein fester Gewichtsanteil angeben, der in allen Neutralsalzen konstant blieb. Auf diesem Wege gelangte Richter zu verschiedenen arithmetischen oder geometrischen Reihen, nach denen sich die elementaren Bestandteile miteinander verbinden sollten. Wo die Natur die der Formel entsprechenden Glieder vermissen liess, nahm Richter an, es müsse sich um bisher noch nicht aufgefundene Substanzen handeln. Überzeugt, in dieser Form der numerischen Repräsentation einem fundamentalen Naturgesetz auf der Spur zu sein, dehnte er seinen Ansatz auch auf andere Bestimmungsgrössen wie den Zusammenhang von Dichte und Affinität aus. Die Übereinstimmung mit den bekannten Affinitätstafeln liess freilich zu wünschen übrig. Oft genug liefen Richters Zahlen der Erfahrung schlichtweg zuwider. Hilfshypothesen, korrigierende Parameter, seitenlange Rechnungen und ein eigenwillig konfuser Stil machen das, was Richter eigentlich gemessen und berechnet haben will, kaum nachvollziehbar. Umso verblüffender, wenn er am Ende immer wieder auf eine einfache Formel kam. So warnte schon Jakob Fries in einer Rezension der Richterschen *Stöchiometrie*, es hiesse Kant gründlich missverstehen, wolle man aus empirischen Daten eine mathematische, d.h. notwendig apriorische Wissenschaft konstruieren, und in Richters Zahlenreihen witterte der Rezensent gar «eine rein rhapsodische Stöchiometrie» von eher fiktionalem Charakter.³² In der Tat musste auch Richter schliesslich zugeben, dass sein Ansatz, der das Newtonsche Paradigma so schön mit der Kantschen Forderung verbunden hätte, angesichts der komplizierten Verhältnisse bei chemischen Reaktionen zumindest vorerst undurchführbar bleiben musste.

Damit war das alte Forschungsprogramm der Quantifizierung von Affinitäten um 1800 in eine Sackgasse geraten. Der Newtonsche Traum schien am Ende. Mit keinem der experimentellen Verfahren, die man versucht hatte, war es gelungen, eindeutige, substanzspezifische Daten für das chemische Reaktionsverhalten zu ermitteln.

Das Ende des Traums

In dieser Situation nahm die Affinitätsforschung eine unerwartete Wendung. Die Grundannahme Richters, die Konstanz der Äquivalentmassen in Verbindungen, war nämlich keineswegs konsensfähig. Zwar hatte Claude-Louis Proust 1797 festgestellt, dass sich die Bestandteile gewisser Verbindungen stets in festen Mengenverhältnissen vereinigen und dass, wenn zwei Elemente miteinander mehrere Verbindungen eingehen, sich die Proportionen in regelmässigen Sprüngen ändern; doch war Proust nicht in der Lage gewesen, einen Grund für dieses Verhalten anzugeben. Auch sprach der empirische Befund eher dagegen. Nur für die wenigsten Verbindungen war ein einfaches und konstantes Gewichtsverhältnis der Elemente zweifelsfrei nachgewiesen. Dessen stand eine unübersehbare Zahl von Mineralien, Erzen und organischen Stoffen gegenüber, deren Zusammensetzung man nur ungefähr anzugeben wusste. Hinzu kam eine Fülle von – wie wir heute wissen – tatsächlich nichtstöchiometrisch zusammengesetzten Mineralien. Auch war es nicht üblich, exakt zwischen Verbindung, Lösung und Mischung zu unterscheiden. So konnte der Eindruck entstehen, die Gewichtsverhältnisse bei chemischen Verbindungen seien innerhalb gewisser Grenzen stetig veränderlich, und feste Zahlenverhältnisse seien in der Chemie eher die Ausnahme denn die Regel. Diese Auffassung vertrat Claude Louis Berthollet, der Altmeister der Pariser Chemikergemeinschaft. Berthollet hatte beim Studium chemischer Affinitäten nämlich gefunden, dass der Verlauf einer Reaktion auch von den beteiligten Stoffmengen oder präziser den Konzentrationen der Reaktionspartner abhängt. Mit anderen Worten: Die Affinität ist niemals die einzige Triebkraft einer Umsetzung, sondern deren Verlauf hängt von etwas ab, was Berthollet unter der Bezeichnung «chemische Masse» als das Produkt von Affinität und Stoffmenge definierte. Es bestand für ihn daher keine Notwendigkeit anzunehmen, dass Stoffe nur in diskreten Mengen miteinander reagieren sollten. Eine quantitative Veränderung bei den Reaktanden bewirkte nachweislich qualitative Veränderungen bei den Reaktionsprodukten, ja konnte sogar zur Umkehrung des Reaktionsverlaufs führen. Damit war der traditionellen Affinitätstheorie der Boden entzogen, da diese ja stets vollständig verlaufende, irreversible Reaktionen vorausgesetzt und als deren einzige Ursache konstante, stoffspezifische Affinitäten angenommen hatte. Die klassischen Methoden zur Affinitätsbestimmung waren damit gegenstandslos geworden. Diese beruhten ja auf der Verdrängung eines Bestandteils aus seiner

gelösten Verbindung unter Ausfällung eines Niederschlags. Den Bestandteilen des Niederschlags wurde eine höhere Wahlverwandtschaft zugeschrieben als denjenigen des gelösten Stoffes. Beim Studium von Konzentrationen und Gleichgewichtslagen hatte Berthollet aber eingesehen, dass das unlösliche Produkt in solchen Systemen gar nicht mehr am Reaktionsgeschehen teilnimmt, das überkommene Verfahren der Affinitätsmessung also im wesentlichen bloss Löslichkeiten gemessen hatte. Der Zusammenbruch des alten Affinitätsprogramms war perfekt. Lapidar stellte der Mecklenburger Chemiker Carl Karsten 1803 fest:

Alle unsere bisher angenommenen Verwandtschaftsgesetze, alle Verwandtschaftstafeln, die Frucht vieler thatenvoller Jahre des vorigen Jahrhunderts, können [...] nicht mehr bestehen. Wenn wir sonst, durch die richtige Bestimmung der Verwandtschaftsfolgen, unseren Untersuchungen irgend eines Körpers die Krone aufgesetzt zu haben glaubten, [...] so bleibt uns jetzt nur die traurige Gewißheit, daß alle unsere bisher über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen, alle Bemühungen vieler, zum Theil der größten und ausgezeichnetsten Chemiker um diesen wichtigen Theil der Chemie, vergebens unternommen wurden; daß die Verhandlungen darüber zum großen Theil unnützer Weise unsere Archive füllen [...].³³

Dies war das Ende des Newtonschen Traums. Die Hoffnung des 18. Jahrhunderts, chemische Reaktivität als die Wirkung von Kräften zwischen Teilchen substanzspezifisch zu quantifizieren und damit die Chemie aus einer qualitativen in eine quantitative Wissenschaft verwandeln zu können, hatte sich als nicht realisierbar erwiesen.

Einheiten der Quantifizierung

Es war nicht Lavoisier, sondern John Dalton, der die Chemische Revolution vollenden und das Programm einer quantitativen Chemie aus jener methodologischen und theoretischen Sackgasse herausführen sollte.³⁴ Dabei kam dem britischen Amateurforscher zugute, dass er *kein* Chemiker war und die zeitgenössische Debatte um die Affinitäten vermutlich nicht einmal kannte. Aufgewachsen in der Tradition eines in England populären Newtonianismus, der sich die Materie korpuskular

und in hierarchischen Ordnungen zusammengesetzt vorstellte, galt Daltons Interesse der Mathematik und der Meteorologie. Wetterbeobachtungen waren seit jeher eine Domäne der Amateure. Beim Studium der Luftfeuchtigkeit war Dalton zu der Überzeugung gelangt, dass es sich bei der Luft um ein Gasgemisch handeln müsse und nicht um eine, wenn auch lose, chemische Verbindung, wie dies noch Lavoisier angenommen hatte. Die fehlende Entmischung der Luftbestandteile sowie die Druckabhängigkeit der Löslichkeit eines Gases deutete Dalton als rein physikalische Phänomene. Er nahm an, dass die Materie aus unveränderlichen, kugelförmigen Atomen besteht, die von einer repulsiv wirkenden Wärmehülle umgeben sind. Jedes chemische Element besitzt genau eine Art von Atomen, die sich vor allem durch ein definiertes Gewicht auszeichnet. Indem Dalton das Lavoisiersche Konzept des chemischen Elements mit der Atomtheorie verband, erhielt er eine Theorie der chemischen Verbindungsbildung, die sich erfolgreich in die analytisch-chemische Praxis umsetzen liess. Mit dem Atomgewicht als charakteristischer Grösse besass der Experimentator eine Messgrösse, die sich im Laboratorium bestimmen liess. Ziel der chemischen Forschung war es nach Dalton, Atomgewichte sowie die Anzahl der elementaren Teilchen in einer Verbindung zu ermitteln.³⁵ Da das Atomgewicht eines Elements auch in dessen Verbindungen konstant bleibt, musste das Verbindungsgewicht die Summe der Atomgewichte der Elemente sein. Weil aber nicht ohne weiteres entscheidbar war, in welchem Zahlenverhältnis die Atome zu Verbindungen zusammentreten, machte Dalton drei Annahmen: (i) Die Elemente sind einatomige Stoffe. (ii) Wird aus zwei Elementen nur eine Verbindung erhalten, ist diese zweiatomig. (iii) Lassen sich aus zwei Elementen unterschiedliche Verbindungen erhalten, so stehen deren Bestandteile zueinander im Verhältnis ganzer Zahlen. Indem Dalton die relativen Atomgewichte auf den Wasserstoff mit der Einheit 1 bezog, ergaben sich nun auf einmal höchst einfache Verhältnisse und liess sich auch das von Proust gefundene «Gesetz der konstanten Proportionen» sowie dessen Erweiterung zum «Gesetz der multiplen Proportionen» theoretisch begründen.

Die entscheidende Wendung, die Dalton mit seinem *A New System of Chemical Philosophy* von 1808 dem Quantifizierungsprogramm gegeben hatte, bestand genau darin, dass es ihm nicht darum ging, Anziehungskräfte zu quantifizieren, sondern darum, die Massen der chemischen Elementarbausteine zu bestimmen. Damit war die Auseinandersetzung um die Möglichkeit einer quantitativen Chemie von der Frage nach dem Reaktionsmechanismus (der Frage nach dem *Warum*

einer Reaktion) auf die Frage nach den *Einheiten* einer Reaktion (der Frage nach dem *Was* und nach dem *Wieviel*) verschoben. Der Newtonsche Traum, das fruchtlose Bemühen um eine Quantifizierung chemischer Kräfte, war durch das Programm einer gewichtsmässigen Quantifizierung der chemischen Einheiten abgelöst worden. Nicht ganz zu Unrecht hat Humphry Davy die Leistung Daltons mit der Keplerschen Wende in der Astronomie verglichen.³⁶ Daltons Atomtheorie ist deshalb gelegentlich auch als die eigentliche Chemische Revolution bezeichnet worden. Doch wäre die Daltonsche Revolution in der Chemie nicht möglich gewesen ohne diejenige Vorgängerin, die sich mit dem Namen von Lavoisier verbindet, wie auch umgekehrt das Lavoisiersche Forschungsprogramm ohne Daltons Atomtheorie nicht hätte vollendet werden können.

Lavoisiers «balance sheet approach»

Anders als die Mehrzahl der Chemiker seiner Zeit war Lavoisier vornehmlich mathematisch und physikalisch geschult. Sein Verdienst liegt denn auch vor allem in der konsequenten Einführung physikalischer Methoden in die chemische Forschung.³⁷ Präzisionsmessungen hatten ihn beschäftigt, noch bevor er sich chemischen Fragen zuwandte. Er hat die Waage in der Chemie systematisch benutzt und die Resultate der Wägung als fundamental für die Deutung der Versuche angesehen. Seit dem berühmten Experiment von 1770 über die vorgebliche Umwandlung von Wasser in Erde³⁸ hatte er es sich zum Grundsatz gemacht, sämtliche Reaktionspartner vor und nach einer Umsetzung zu wägen. Auf diese Weise liess sich der Verlauf einer Reaktion quantitativ bilanzieren. Man hat diesen «balance sheet approach» mit der ökonomischen Theorie jener Zeit und der Praxis kaufmännischer Buchhaltung in Verbindung gebracht.³⁹ In seiner monumentalen Biographie hat Larry Holmes an Lavoisiers Untersuchungen zur Fermentation und zur Physiologie des Atmungsprozesses nachgewiesen, dass die Produktion quantitativer Daten für Lavoisier alles andere als triviale Routine war.⁴⁰ Das Zentrum seiner Kreativität lag – so die Erkenntnis des Biographen – tatsächlich in jenen «balance sheets» und ihren unendlichen Rechnungen. Die Schwierigkeiten, denen Lavoisier begegnete, kamen weniger aus der genauen Wägung als aus der Entscheidung, welche Gewichtsbestimmungen signifikant, welche indirekten Verfahren zur Ermittlung nicht direkt messbarer Gewichtsände-

rungen erlaubt, welche rechnerischen Korrekturen zulässig und welche Fehlergrenzen zu erwarten waren. Mit Lavoisier erhielt die Zahl, erhaltenen quantitative Daten einen völlig neuen Stellenwert in der Chemie.

Elementaranalytik

Vollenden sollte sich dieser Ansatz in einem Teilaspekt der Lavoisierschen Forschungstradition: bei der Analyse der pflanzlichen und tierischen Stoffe. Lavoisier hatte nämlich erkannt, dass diese Substanzen aus einer relativ kleinen Zahl von Elementen – Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff – zusammengesetzt sind und dass es darauf ankäme, das relative Mengenverhältnis dieser Elemente zu bestimmen. Dies war der Beginn der organischen Elementaranalyse. Mit ihrer Hilfe sollte es im Verlauf des 19. Jahrhunderts gelingen, die enorme Vielfalt der organischen Chemie zu systematisieren und einer gezielten Synthese zugänglich zu machen. Bis dahin war es jedoch ein langer Weg. Die Analytik beschränkte sich im allgemeinen auf den nassen Aufschluss der Probe in Mineralsäuren, die trockene Destillation oder die Veraschung mit anschliessender Bestimmung der anorganischen Bestandteile im Glührückstand. Im Bereich der physiologischen Chemie verwandte man unsägliche Mühe darauf, auf diese Weise dem Chemismus pathologischer Veränderungen auf die Spur zu kommen. Die Resultate blieben enttäuschend. Wenn etwa aus einer Gewebswucherung die Prozentanteile von «klarem butterartigem Fett», «löslicher tierischer Substanz», «Phosphor- und kohlensaurer Kalkerde», «Schleim», «Eisenoxyd» und «Wasser» ermittelt waren, hatte man weder über die chemische Natur der Stoffe noch über den Krankheitsprozess selbst das mindeste gesagt.

Auch Lavoisiers Versuche zur Analyse der elementaren Zusammensetzung organischer Stoffe waren wenig erhellend und nur bedingt reproduzierbar. Er verbrannte die Probe in voluminösen Glaszylindern in reinem Sauerstoff, fing das entstehende Gasgemisch auf, bestimmte die Volumenverminderung nach Absorption des Kohlendioxidanteils und mass das Volumen des bei der Verbrennung entstandenen Wassers. Daraus liess sich der Prozentgehalt von Kohlenstoff und Wasserstoff ermitteln. Die Apparatur kostete ein Vermögen, doch die Resultate waren recht unbefriedigend, und das Verfahren blieb fast zwei Jahrzehnte lang unbeachtet. Erst um 1810 gelang es

Gay-Lussac und Thenard, die Lavoisiersche Apparatur zu verkleinern, ihre Dichtigkeit zu verbessern und eine definierte Menge Oxidationsmittel einzuführen. So konnten etwa 20 organische Proben analysiert werden. Doch wenn man bedenkt, dass Gummi arabicum, Eichenholz, Buchenholz, Wachs, Gallerte und Faserstoff zu den untersuchten Substanzen gehörten, wird man sich vom Ergebnis nicht allzuviel erwarten dürfen. Zudem war das Verfahren noch immer kompliziert, störanfällig und nur bedingt reproduzierbar. Eine entscheidende Verbesserung führte erst der Schwede Jöns Jakob Berzelius ein, indem er das bei der Verbrennung entstehende Wasser in Calciumchlorid absorbierte und wog und damit also die Volumenbestimmung durch die sehr viel präzisere Methode der Gravimetrie, der Gewichtsbestimmung, ersetzte.

Instrumentation und Organisation

Es war bekanntlich Justus Liebig, dem es gelang, ältere Verfahren der Elementaranalyse organischer Verbindungen zu einer reproduzierbaren Methode zu vereinigen, die selbst in den Händen von Anfängern brauchbare Resultate lieferte. Seine Apparatur, 1831 beschrieben,⁴¹ besass drei entscheidende Vorteile: (i) Erhitzt wurde über glühender Kohle, wobei durch Unterteilung des Glutbehälters bestimmte Abschnitte des Verbrennungsrohrs gezielt erreicht werden konnten. (ii) Wasserdampf und Kohlendioxid kamen in getrennten, herausnehmbaren Teilen der Apparatur zur Absorption, das umständliche Einbringen eines Absorptionsmittels in das entstandene Gasgemisch entfiel. (iii) Das Kohlendioxid wurde nicht mehr volumetrisch bestimmt, sondern in Kalilauge absorbiert und anschliessend gewogen. Dazu hatte Liebig einen speziellen «Fünfkugelapparat» entwickelt, der kompakt genug war, um auf einer Waagschale Platz zu finden.

Man griffe jedoch zu kurz, wollte man in Liebig's Analyseapparatur bloss ein verbessertes Instrument sehen. Es ging ihm nicht um die Perfektionierung einer einzelnen Methode, sondern darum, mit ihrer Hilfe die Forschungspraxis zu reorganisieren.⁴² Die Apparatur zur Elementaranalyse erlaubte es, mit vertretbarem Aufwand und innerhalb kürzester Frist den Gehalt einer Probe an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit grosser Zuverlässigkeit und Genauigkeit zu bestimmen, ohne dass es dazu der Erfahrung und der Arbeitszeit eines Spezialisten bedurfte. Auf diese Weise liess sich die Analytik in ein Instrument verwandeln, dessen Handhabung an Hilfskräfte delegiert werden konnte.

Analysenergebnisse stellten nun nicht mehr das letzte Ziel der Arbeit dar, sondern lieferten Daten, mit deren Hilfe sich der Forschungsprozess lenken liess. Die Apparatur produzierte Fakten und besorgte das Feedback. So wurde sie unter Liebig's Hand zum zentralen Steuerungsmechanismus einer Laboratoriumspraxis, die sich zunehmend arbeitsteilig organisierte, in der sich die Rollen von Arbeitsgruppenleiter, Assistent, Forschungsstudent und Labordiener herausdifferenzierten; einer Laboratoriumspraxis, in der die grossbetriebliche Organisationsform der Universitätsinstitute (um Max Webers Wort zu zitieren) ihren Ausgang nahm und die, dem Forschungsimperativ der Zeit gehorchend,⁴³ auf einen immer rascheren Ausstoss publizierbarer Daten und Ergebnisse zielte. Der Zeittakt wissenschaftlicher Produktivität hing an der Leistungsfähigkeit des Analyseinstrumentariums. Als Kontroll- und Referenzinstrument bei der Produktion chemischen Wissens nahm es einen zentralen Platz im Giessener Laboratorium ein: jederzeit erreichbar und jederzeit sichtbar – tatsächliches und symbolisches Zentrum der Arbeit. Von hier aus liess sich Forschung organisieren, zentral kontrollieren, arbeitsteilig funktionalisieren und zur routinemässigen Produktion von Daten verwenden. Als Liebig 1840 eine umfangreiche Untersuchung über die fetten Körper, an der sechs Mitarbeiter beteiligt waren, zum Abschluss brachte, sprach er von der «kolossalsten Arbeit, die jemals gemacht wurde,» und fuhr fort: «Es ist gewiss ein Glück, solche Kräfte zu seiner Verfügung zu haben. Mit ihrer Hilfe lassen sich die kühnsten Entdeckungen fabrikmässig machen.»⁴⁴ Das ist die Metaphorik industrieller Produktion: Naturerkenntnis wird am Ort der wissenschaftlichen Forschung, im Laboratorium geschaffen. Liebig's geniale Fähigkeit, wissenschaftliche Manpower um analytische Arbeitsprogramme und damit um eine bestimmte instrumentelle Methode herum zu organisieren, trug entscheidend zu seinem Erfolg bei.⁴⁵

Das Problem der Faktizität, der wissenschaftlichen Tatsache, stellt sich dar als Problem der Fabrikation von Erkenntnis. Deutlicher als in jeder anderen Wissenschaft tritt in der Chemie der Aspekt der Wissensproduktion hervor. Denn hier erweist sich das wissenschaftliche Resultat, der Analysenwert, die neue Substanz, in aller Regel als ein hergestelltes, unter bestimmten Bedingungen und mit bestimmten Absichten erzeugtes *factum*, und nicht etwa als ein *datum*, als eine Gegebenheit der bereits vorfindlichen Natur. Man sollte die Etymologie ruhig beim Wort nehmen, wenn Liebig und seine Zeitgenossen stets von «wissenschaftlichen Tatsachen» sprachen.

Das wissenschaftliche Resultat als ein Faktum, als eine *Tatsache*, ist von der Praxis seiner Erzeugung nicht zu trennen. In diese gehen Organisationsprinzipien der Arbeit ebenso ein wie das, was die Wissenschaftstheorie als *tacit knowledge*, als ein den Apparaturen und Methoden implizites Wissen, bezeichnet. Im Fall der Elementaranalytik ist dies besonders evident. So entbrannten heftige Kontroversen um apparative Details, die sich über technisch-instrumentelle Verbesserungen allein nicht lösen liessen. Berzelius etwa warf Liebig vor, beim Durchsaugen der Luft durch das Verbrennungsrohr gelange atmosphärisches CO₂ in den Absorber und täusche einen höheren Kohlenstoffgehalt der Probe vor. Er empfahl daher, die Luft zuvor durch Kalilauge zu leiten, um alles CO₂ zu entfernen. Dies war zwar grundsätzlich korrekt, hätte jedoch praktisch zu falschen Resultaten geführt, weil in Liebig's Vorgehensweise das atmosphärische Kohlendioxid genau diejenige Menge kompensierte, die auch bei sorgfältigster Ausführung nicht vollständig absorbiert wurde. Auch ein Detail wie die Frage, ob man die Apparatur mit Kork oder den neu eingeführten Kautschukröhrchen abdichten sollte, blieb kontrovers, da beide Materialien bei der Wägung unterschiedliche Gewichtskonstanz aufwiesen und hygroskopische Effekte mitunter ganz gelegen kamen, um mitgerissene Feuchtigkeit zu kompensieren.

Doch war es Liebig nicht um apparative Details zu tun, so sehr er auch auf diesem oder jenem Konstruktionsmerkmal insistierte. Es ging ihm um mehr: um die Organisation der Forschungsarbeit mit Hilfe einer instrumentellen Methode. In dieser Hinsicht darf sein Giessener Institut als Keimzelle des modernen Forschungslaboratoriums angesehen werden. Auf den Einwand, auch Berzelius' Analyseverfahren liefere brauchbare Resultate, antwortete Liebig in bezeichnender Deutlichkeit:

Ich habe nicht gesagt, daß seine Methode nicht gut wäre, im Gegenteil, sie ist sehr gut; allein der Mann kann mich schlechterdings nicht begreifen, weil er unsere Art von Arbeiten nicht kennt. Er hat 18 Monate mit seinen Analysen der organischen Säuren zugebracht, es sind im ganzen 7, mit den Wiederholungen wollen wir sagen 21. Ich bitte Dich, lieber Freund, in unseren letzten Arbeiten sind im ganzen in drei Monaten 72 Analysen gemacht worden, von denen keine einzige mißlang. Daran hätte Berzelius mit seinem alten Apparat fünf Jahre gearbeitet. Um alle 14 Tage eine Verbrennung zu machen, ist sein Verfahren nicht zurückste-

*hend, allein um jeden Morgen eine zu machen, kann es meiner Methode, welche nicht weniger genaue und scharfe Resultate gibt, nicht vorgezogen werden. Dies wird er nie begreifen können. Ich habe gegen sein Verfahren gesprochen, weil es nur einer sehr geringen Zahl von Experimentatoren zugänglich ist. Um ein großes Haus zu bauen, brauchen wir aber viele Arbeiter.*⁴⁶

Quantitative Fakten

Leitidee des Liebig'schen Forschungsprogramms war nicht der Begriff der Theorie. In dieser Hinsicht begegnen wir einem ausgeprägten Positivismus *avant la lettre*. Den Zahlen, die die Elementaranalyse lieferte, sollte eine besondere Aufgabe zufallen. «Die Analysen», schrieb Liebig 1838, «sollen aber in der organischen Chemie Interpretationen der Erscheinungen sein, weiter nichts, keineswegs Gegenstände zu theoretischen Spekulationen.»⁴⁷ Und kurz darauf: «Es wird einem ganz schlecht von den Theorien, die sich auf tun. Alle Tatsachen, die wir als Basis zu theoretischen Grundlagen benutzen, werden morgen als unwichtig oder unter einem anderen Gesichtspunkte dargestellt. [...] Ich will in meiner Organischen Chemie nichts der Art bringen, sondern mich strenge an den Ausdruck der Tatsachen halten.»⁴⁸ Leitidee seines Forschungsprogramms war auch nicht die Vorstellung von Naturgesetzen; der Begriff kommt, soweit ich sehe, überhaupt nicht vor. Leitidee war vielmehr der Begriff der Ordnung, in der Sprache Liebig's die Aufgabe, etwas «ins reine zu bringen», das «Chaos der Erscheinungen» an einem Zipfel zu packen und von daher aufzuwickeln. Dieser Ordnungsbegriff meinte jedoch nicht die hierarchisch-klassifikatorischen Systeme der Naturgeschichte. Ordnung ergab sich eher als praktische Notwendigkeit bei der Organisation des Labors und der Benennung seines Inventars. Ordnung ist stets auch zentrales Problem beim Schreiben von Hand- und Wörterbüchern, und zwar in doppelter Weise: als Ordnung der Sachen und der Wörter. Nicht die geringsten Leistungen der Chemie jener Zeit verdanken sich bekanntlich solchen Ordnungsproblemen.

Ordnungselement war für Liebig die Zahl, und zwar die Zahl als ein chemisches Faktum neuen Typs. Dies hinzunehmen, fiel nicht leicht in einer Wissenschaft, die es Jahrhunderte hindurch mit Qualitäten zu tun hatte und an Quantitäten nur insofern Interesse zeigte, als diese ein Mass für die Eigenschaften der Stoffe lieferten. Nun aber traten Zahlen

in einer Form auf, die zwar etwas über die innere Konstitution eines Stoffes, doch nichts mehr über dessen wahrnehmbare Eigenschaften besagte. Selbst Friedrich Wöhler, als Schüler von Berzelius mit der Mineralanalyse bestens vertraut, bekannte, nachdem er Liebig's neue Methode kennengelernt hatte: «Wenn ich doch so keine Scheu vor Wägen und Zahlen hätte: Ich versichere Dich, Deine Arbeiten machen mir wahre Pein, demütigen mich sowohl durch diese Leichtigkeit, womit Du die schwierigsten Analysen ausführst, und durch die Menge von Zahlen [...]».⁴⁹ In seiner Entgegnung verwies Liebig darauf, dass Zahlen das eigentlich Bleibende und den Kern chemischer Arbeiten ausmachten und genau diese Einsicht ihn veranlasst habe, «eine förmliche Jagd darnach anzustellen».⁵⁰

Die Wandlung von der qualitativen zur quantitativen Betrachtungsweise in der Chemie sollte man sich also nicht so vorstellen, als sei lediglich eine neue, präzise geeichte Messlatte an die bisher bloss qualitativ bestimmten Eigenschaften angelegt worden; als habe man längst gewusst, dass Schwefel in der Hitze schmilzt, und benutze nun ein Thermometer, um den genauen Schmelzpunkt zu ermitteln. Was die einzelnen, seit dem 18. Jahrhundert miteinander konkurrierenden Quantifizierungsprogramme auszeichnet, ist eben nicht die allmähliche Zunahme messender und zählender Verfahren, nicht die fortschreitende Verfeinerung der Methoden und Instrumente, sondern die Tatsache, dass es gelang, in der Chemie ein Verfahren zu etablieren, das Fakten völlig neuer Art, nämlich quantitative Fakten hervorbrachte, und dass es gelang, diese in die Laboratoriumspraxis und eine entsprechende Organisation der Forschung einzubetten. Erst damit aber erlangten sie Geltung in der Wissenschaft.

Anmerkungen

- 1 Herbert Butterfield: *The Origins of Modern Science*. 2. Aufl. London 1957, Kap. xi.
- 2 Karl Hufbauer: *The Formation of the German Chemical Community, 1720–1795*. Berkeley, Los Angeles, London 1982.
- 3 Immanuel Kant: *Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft* [1786], Vorrede, in: *Immanuel Kant Werke*, hrsg. von Wilhelm Weischedel, Bd. 8. Darmstadt 1975, S. 15/A X.
- 4 Maximus Imhof: *Anfangsgründe der Chemie*. München 1802, S. 4.
- 5 Friedrich Albert Carl Gren: *Systematisches Handbuch der gesamten Chemie*, 3 Bde. Halle 1787–1790; ders.: *Grundriss der Chemie*, 2 Bde. Halle 1796–1797.
- 6 Ferenc Szabadváry: *Geschichte der Analytischen Chemie*. Braunschweig 1966, S. 101.

- 7 Henry Guerlac: «Quantification in Chemistry». *Isis* **52** (1961), 194–214, hier S. 195.
- 8 Wolfgang Schneider: *Geschichte der pharmazeutischen Chemie*. Weinheim 1972, S. 169.
- 9 Anders Lundgren: «The Changing Role of Numbers in 18th-Century Chemistry», in: Tore Frängsmyr, John L. Heilbron, Robin E. Rider (eds.), *The Quantifying Spirit in the Eighteenth Century*. Berkeley 1990, S. 245–266.
- 10 David Oldroyd: «A Note on the Status of A.F. Cronstedt's Simple Earths and his Analytical Method». *Isis* **65** (1974), 506–512.
- 11 Johann Heinrich Zedler [Verleger]: *Grosses vollständiges Universal-Lexikon aller Wissenschaften und Künste*, Bd. 23. Halle 1739, Sp. 1148–1149.
- 12 Isaac Newton: *Opticks*, (Query 31 der Fassung von 1717, S. 369); Arnold Thackray: *Atoms and Powers: An Essay on Newtonian Matter-Theory and the Development of Chemistry*, Harvard Monographs in the History of Science. Cambridge 1970.
- 13 Johannes David Hahn: *Praelectio academica de Mathesi et Chemia earumque mutuo auxilio*. Utrecht 1768.
- 14 Antoine Laurent Lavoisier: «Mémoire sur l'affinité du principe oxygène». *Mémoires de l'Académie des Sciences* 1782, 530–540; auch in: *Oeuvres de Lavoisier*, Tome 2. Paris 1862, S. 546–556, hier S. 550.
- 15 Humphry Davy: *Elemente des chemischen Theiles der Naturwissenschaft*, übers. von Friedrich Wolff. Berlin 1814, S. 49; zit. nach Bettina Haupt: *Deutschsprachige Chemielehrbücher, 1775–1850*, Quellen und Studien zur Geschichte der Pharmazie 35. Stuttgart 1987, S. 108.
- 16 Roger Joseph Boscovich: *Theoria philosophiae naturalis*. Venedig 1758; Englische Übersetzung: *A Theory of Natural Philosophy*, ed. J. M. Child. Chicago, London 1922.
- 17 Henry Guerlac: «Francis Hauksbee: expérimentateur au profit de Newton». *Archives Internationales d'Histoire des Sciences* **16** (1963), 113–128.
- 18 E. C. Millington: «Theories of Cohesion in the Seventeenth Century». *Annals of Science* **5** (1941/47), 253–269.
- 19 Georges Buffon: *Histoire naturelle*, Tome 13. Paris 1765, S. xiii.
- 20 William A. Smeaton: «Guyton de Morveau and Chemical Affinity». *Ambix* **11** (1963), 55–64.
- 21 Torbern Bergman: «De attractionibus electivis disquisitio», in: ders.: *Opuscula physica et chimica*, Bd. 3. Uppsala 1783, S. 291–470; oder ders.: *Dissertation on Elective Attractions*, ed. J. A. Schufle. New York, London 1968.
- 22 Martin Carrier: «Die begriffliche Entwicklung der Affinitätstheorie im 18. Jahrhundert: Newtons Traum – und was daraus wurde». *Archive for the History of Exact Sciences* **36** (1986), 327–389.
- 23 Jeremy Adler: «Eine fast magische Anziehungskraft»: Goethes «Wahlverwandtschaften» und die Chemie seiner Zeit. München 1987.
- 24 Antoine Laurent Lavoisier: *Traité élémentaire de chimie* [1789], Discours préliminaire, in: *Oeuvres de Lavoisier*, Tome 1. Paris 1864, S. 5–6. Allerdings hat gerade das Fehlen aller Grunddaten («données principales») Lavoisier bewogen, die Affinitätslehre aus dem Traité ganz herauszunehmen.
- 25 Sigismund Friedrich Hermbstädt: *Rede über den Zweck der Chemie*. Berlin 1792, S. 26–27.
- 26 Kant: *Metaphysische Anfangsgründe* (vgl. Anm. 3), S. 15/A X.
- 27 Carl Friedrich Wenzel: *Lehre von der Verwandtschaft der Körper*. Dresden 1777.

- 28 Hier wirkt natürlich der aristotelische, lebensweltliche und im Grunde bereits obso-
lete Kraftbegriff nach.
- 29 James Riddick Partington: «Jeremias Benjamin Richter and the Law of Reciprocal
Proportions». *Annals of Science* **7** (1951), 172–198; **9** (1953), 289–314.
- 30 Kant: *Metaphysische Anfangsgründe* (vgl. Anm. 3), S. 14/A VIII.
- 31 Jeremias Benjamin Richter: *Anfangsgründe der Stöchiometrie oder Messkunst chy-
mischer Elemente*. Breslau 1792–1794.
- 32 Frederick Gregory: «Romantic Kantianism and the End of the Newtonian Dream
in Chemistry». *Archives Internationales d'Histoire des Sciences* **34** (1984), 108–123.
- 33 Gustav Karsten: «Bemerkungen über Berthollets chemische Affinitätslehre». *Allge-
meines Journal der Chemie* **10** (1803), 135–156, hier S. 136–137.
- 34 Arnold Thackray: «Quantified Chemistry – The Newtonian Dream», in: *John Dal-
ton and the Progress of Science*. Manchester, New York 1968, S. 92–108; Robert Sieg-
fried, Betty Jo Dobbs: «Composition: A neglected Aspect of the Chemical Revolu-
tion». *Annals of Science* **24** (1968), 275–293.
- 35 John Dalton: *A New System of Chemical Philosophy*. London 1808, Bd. 1, S. 237.
- 36 Humphry Davy: *The collected Works*. London 1839–1840, Bd. 7, S. 95.
- 37 C. E. Perrin: «Research Traditions, Lavoisier, and the Chemical Revolution». *Osiris*
4 (1988), 53–81; Evan M. Melhado: «Chemistry, Physics, and the Chemical Revolu-
tion». *Isis* **76** (1985), 195–211.
- 38 Antoine Laurent Lavoisier: «Sur la nature de l'eau et sur les expériences par les-
quelles on a prétendu prouver la possibilité de son changement en terre». *Mémoires
de l'Académie des Sciences* 1770, S. 73 ff; in: *Oeuvres de Lavoisier*, Tome 2, Paris
1862, S. 1–28.
- 39 Charles B. Gillispie: *The Edge of Objectivity: An Essay in the History of Scientific
Ideas*. Princeton 1960, S. 231–232.
- 40 Frederick Lawrence Holmes: *Lavoisier and the Chemistry of Life: An Exploration of
Scientific Creativity*. Madison 1985.
- 41 Justus Liebig: «Über einen neuen Apparat zur Analyse organischer Körper». *Anna-
len der Physik und Chemie* **21** (1831), 1–43.
- 42 Frederic L. Holmes: «The Complementarity of Teaching and Research in Liebig's
Laboratory». *Osiris* **5** (1989), 121–164, bes. S. 132–145.
- 43 R. Steven Turner: «The Growth of Professorial Research in Prussia, 1818 to 1848 –
Causes and Context». *Historical Studies in the Physical Sciences* **3** (1971), 137–182.
- 44 Liebig an Wöhler (12. Juli 1840). Die von August Wilhelm Hofmann herausgegebene
Auswahl *Aus Justus Liebig's und Friedrich Wöhler's Briefwechsel in den Jahren 1829–
1873* (Braunschweig 1888) ist so unzuverlässig, dass hier und im folgenden nach den
Handschriften in der Bayerischen Staatsbibliothek, Liebigiana, zitiert wird.
- 45 Jack B. Morrell: «The Chemist Breeders: The Research Schools of Liebig and Tho-
mas Thomson». *Ambix* **19** (1972), 1–46; Joseph S. Fruton: *Contrasts in Scientific Style:
Research Groups in the Chemical and Biochemical Sciences*, American Philosophi-
cal Society Memoirs, 191. Philadelphia 1990, S. 16–71, bes. S. 34–35.
- 46 Liebig an Wöhler (21. März 1838), Bayerische Staatsbibliothek, Liebigiana.
- 47 Liebig an Wöhler (24. Oktober 1838), ebd.
- 48 Liebig an Wöhler (18. November 1839), ebd.
- 49 Wöhler an Liebig (31. Juli 1831), ebd.
- 50 Liebig an Wöhler (6. August 1831), ebd.